

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑪ DE 37 11 299 A1

⑯ Int. Cl. 4:
C 11 D 3/37
D 06 M 15/21
D 06 M 15/263
// D06L 1/12,
C08L 51/06

⑯ ⑯ Aktenzeichen: P 37 11 299.6
⑯ ⑯ Anmeldetag: 3. 4. 87
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 13. 10. 88

Behördeneigentum

⑯ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Kud, Alexander, Dr., 6509 Eppelsheim, DE; Trieselt,
Wolfgang, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Hartmann,
Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE

⑯ Verwendung von Ppropfpolymerisaten auf Basis von Polyvinylpyrrolidon als Vergrauungsinhibitoren beim
Waschen und Nachbehandeln von Synthesefasern enthaltendem Textilgut

Verwendung von Ppropfpolymerisaten, die erhältlich sind
durch Ppropfen von
(a) Polyvinylpyrrolidon eines Molekulargewichts (nach dem
Viskositätsmittel) von 500 bis 150000 mit
(b) mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättig-
ten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableitet
und/oder (Meth)Acrylsäuremethylester oder -ethylester
im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10, als Ver-
grauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln
von Synthesefasern enthaltendem Textilgut.

DE 37 11 299 A1

DE 37 11 299 A1

Patentansprüche

1. Verwendung von Ppropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch Ppropfen von
 - 5 (a) Polyvinylpyrrolidonen eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000 mit
 - 10 (b) mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atomen enthaltenden Monocarbonsäure ableitet, Methacrylsäuremethylester und/oder Methacrylsäureethylester
 - 15 im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10 und deren Estergruppen gegebenenfalls bis zu 15 Mol.-% hydrolysiert sind, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthesefasern enthaltendem Textilgut.
2. Verwendung von Ppropfpolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Ppropfen von
 - 15 (a) Polyvinylpyrrolidonen eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 2000 bis 50 000 mit
 - (b) Vinylacetat
 - 20 im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 1 bis 1 : 5.
 3. Verwendung von Ppropfpolymerisaten, nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen K-Wert von 10 bis 200 (bestimmt nach H. Fikentscher in Dimethylformamid bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.-%) haben.
 4. Waschmittel auf der Basis von Tensiden, Gerüststoffen, Bleichmitteln und anderen üblichen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als vergrauungsinhibierenden Zusatz 0,1 bis 5 Gew.-% in Ppropfpolymerisaten enthalten, die erhältlich sind durch Ppropfen von
 - 30 (a) Polyvinylpyrrolidonen eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000 mit
 - (b) mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atomen enthaltenden Monocarbonsäure ableitet, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester und/oder Methacrylsäureethylester
 - 35 im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10 und deren Estergruppen gegebenenfalls bis zu 15 Mol.-% hydrolysiert sind.

Beschreibung

Aufgrund gesetzgeberischer Maßnahmen ist es in vielen Ländern erforderlich, den Gehalt an Phosphaten in Waschmitteln stark herabzusetzen bzw. phosphatfreie Waschmittel anzubieten. Reduziert man jedoch den Gehalt an Phosphaten in Waschmitteln, so wird dadurch die Waschwirkung der Produkte verschlechtert. Phosphate wirken nicht nur als Sequestermittel für Erdalkalimetall-Ionen, sondern auch als Inkrustierungs- und Vergrauungsinhibitoren. Während man das Problem der Inkrustierung, d. h. der Ablagerungen mineralischer Herkunft auf dem Waschgut durch Ersatz der Phosphate in Waschmitteln durch andere Stoffe in den Griff bekommen kann, ist dies bei dem Problem der Vergrauung, d. h. des Wiederanschmutzens der Wäsche mit Schmutzteilchen und Fetten beim Waschen noch verbesserungsbedürftig. Das Problem der Vergrauung tritt vor allem bei Synthesefasern enthaltendem Gewebe auf, insbesondere bei Polyester enthaltenden Textilien.

Aus der US-PS 44 44 561 ist bekannt, Copolymerisate, die als charakteristische Monomere

- 50 a) 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁- bis C₄- alipatischen Carbonsäuren,
- b) 5 bis 35 Gew.-% mindestens eines N-Vinylactams,
- c) 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines basische Gruppen enthaltenden Monomeren oder dessen Salze oder Quaternierungsprodukte und
- d) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines mit den Monomeren a), b) und c) copolymerisierbaren sonstigen von Carboxylgruppen und basischen Gruppen freien Monomeren einpolymerisiert enthalten,

als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von synthetische Fasern enthaltendem Textilgut zu verwenden.

Aus der DE-OS 15 44 860 ist die Herstellung von Ppropfpolymerisaten von Vinylestern mit Polyvinylpyrrolidon bekannt. Die Ppropfpolymerisate werden verseift und mit Diketen zu Reaktionsprodukten umgesetzt, die zur Herstellung von Filmen und Überzügen verwendet werden.

Aus der nicht vorveröffentlichten DE-Patentanmeldung P 35 36 530.7 ist bekannt, Ppropfpolymerisate, die erhältlich sind durch Ppropfen von Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 2 000 bis 100 000 auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit Vinylacetat im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,2 bis 1 : 10 und deren Acetatgruppen gegebenenfalls bis zu 15% verseift sein können, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthesefasern enthaltendem Textilgut zu verwenden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, andere Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel und

Vergrauungsinhibitoren zum Nachbehandeln von Synthesefasern enthaltendem Textilgut zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Ppropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch Propfen von Polyvinylpyrrolidon eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000 mit mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableitet, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester und/oder Methacrylsäureethylester im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10 und deren Estergruppen gegebenenfalls bis zu 15 Mol.-% hydrolysiert sind, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthesefasern enthaltendem Textilgut.

Die gemäß Erfindung zu verwendenden Produkte sind bekannt, vgl. DE-OS 15 44 860. Ppropfgrundlage, d. h. Komponente (a) der Ppropfpolymerisate, ist Polyvinylpyrrolidon, das ein Molekulargewicht (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000, vorzugsweise 2 000 bis 50 000 hat. Das Molekulargewicht nach dem Viskositätsmittel wurde charakterisiert nach V. Bühler und U. Klodwig, Acta Pharmaceutica Technologica 30 (4), 1984. Vorzugsweise verwendet man Homopolymerisate des N-Vinylpyrrolidons oder Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons mit anderen ethylenen ungesättigten Monomeren. Die Copolymerisate des Vinylpyrrolidons enthalten mindestens 70 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert. Das als Ppropfgrundlage verwendete Polyvinylpyrrolidon kann auch verzweigt sein.

Auf die Ppropfgrundlage (a) werden die Monomeren der Komponente (b) aufgepropft. Hierbei handelt es sich um Vinylester, die sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableiten, sowie um Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester sowie Mischungen der genannten (Meth)Acylester und gegebenenfalls auch Mischungen der (Meth)Acylester mit mindestens einem Vinylester. Geeignete Vinylester sind beispielsweise Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyryl, Vinylisobutyryl, Valeriansäurevinylester, i-Valeriansäurevinylester und Capronsäurevinylester. Von den genannten Monomeren der Gruppe (b) verwendet man vorzugsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Methylacrylat oder Mischungen aus Vinylacetat und Methylacrylat.

Zur Herstellung der Ppropfpolymerisate werden die in Betracht kommenden Polyvinylpyrrolidone der Komponenten (a) mit den Monomeren der Komponente (b) in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren oder durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, gepropft. Hierbei kann man so vorgehen, daß man das Polyvinylpyrrolidon in mindestens einem Monomer der Gruppe (b) löst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Ppropfpolymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z. B. 10% des zu polymerisierenden Gemisches aus Polyvinylpyrrolidon, mindestens einem Monomer der Gruppe (b) und Initiator vorlegt, auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die Ppropfpolymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man die Polyvinylpyrrolidone der Gruppe (a) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe (b) und einen Polymerisationinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) zu (b) beträgt 1 : 0,5 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5. Vorzugsweise verwendet man als Ppropfgrundlage ein Homopolymerisat des N-Vinylpyrrolidons mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 50 000 (nach dem Viskositätsmittel) auf das Vinylacetat aufgepropft ist. Die Ppropfpolymerisate haben einen K-Wert von 10 bis 200 (bestimmt nach H. Fikentscher in Dimethylformamid bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.-%).

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich vor allem organische Peroxide, wie Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didekanoylperoxid, Diocetylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutyryl, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid sowie Mischungen der genannten Initiatoren, Redoxinitiatoren sowie Azostarter.

Die Ppropfcopolymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 50 bis 200, vorzugsweise 70 bis 140°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Falls gewünscht, kann die oben beschriebene Ppropfcopolymerisation auch in einem Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie Dimethyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan. Die Ppropfcopolymerisation kann auch in Wasser als Lösemittel durchgeführt werden. In diesem Fall liegt zunächst eine Lösung vor, die in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Monomeren der Komponente (b) in Wasser mehr oder weniger gut löslich ist und dispersen Charakter annehmen kann. Um wasserunlösliche Produkte, die gegebenenfalls während der Polymerisation entstehen können, in Lösung zu überführen, kann man beispielsweise organische Lösemittel zusetzen, wie einwertige Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Aceton oder Dimethylformamid. Man kann jedoch auch bei der Ppropfpolymerisation in Wasser so verfahren, daß man die wasserunlöslichen Ppropfpolymerisate durch Zugabe üblicher Emulgatoren oder Schutzkolloide, z. B. Polyvinylalkohol, in eine feinteilige Dispersion überführt. Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nicht ionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 13 liegt. Zur Definition des HLB-Wertes wird auf die Veröffentlichung von W. C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., Band 5, 249 (1954) hingewiesen.

Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Ppropfcopolymerisat, beträgt 0,1 bis 5 Gew.-%. Bei Verwendung von Wasser als Lösemittel erhält man Lösungen bzw. Dispersionen der Ppropfpolymerisate. Sofern man Lösungen des Ppropfpolymerisats in einem organischen Lösemittel herstellt bzw. in Mischungen aus einem organischen

Lösemittel und Wasser, so verwendet man pro 100 Gew.-Teile des Ppropfpolymerisates 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches.

Nach der Ppropfpolymerisation kann das Ppropfpolymerisat gegebenenfalls einer partiellen Hydrolyse unterworfen werden, bei der bis zu 15 Mol.-% der aufgeppropften Monomeren der Komponente (b) hydrolysiert werden können. So führt beispielsweise die Hydrolyse von Ppropfpolymerisaten, zu deren Herstellung als Komponente (b) Vinyleste verwendet wurden, zu Vinylalkohol-Einheiten enthaltenden Ppropfpolymeren. Die Hydrolyse kann beispielsweise durch Zugabe einer Base, wie Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak oder organischen Aminen oder auch durch Zugabe von Säuren und gegebenenfalls Erwärmung der Mischung vorgenommen werden.

Die oben beschriebenen Ppropfpolymerisate werden erfindungsgemäß in Waschmitteln mit reduziertem Phosphatgehalt (darunter soll ein Phosphatgehalt von weniger als 25 Gew.-% Natriumtriphaspat verstanden werden) oder in phosphatfreien Waschmitteln verwendet. Zur Vergrauungsinhibition beim Waschen werden die oben beschriebenen Ppropfpolymerisate handelsüblichen Waschmittelformulierungen in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittelmischung, zugesetzt. Die Ppropfpolymerisate können dabei in Form eines Granulats, einer Paste, einer hochviskosen Masse, als Dispersion oder als Lösung in einem Lösemittel der Waschmittelformulierung zugegeben werden. Die Ppropfpolymerisate können auch an der Oberfläche von Stellmitteln, z. B. Natriumsulfat oder Gerüststoffen (Zeolithen) sowie anderen festen Hilfsstoffen der Waschmittelformulierung adsorbiert werden.

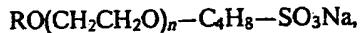
Handelsübliche, pulverförmige Waschmittel, deren Phosphatgehalt unter 25 Gew.-% liegt bzw. Waschmittel, die überhaupt phosphatfrei sind, enthalten als einen wesentlichen Bestandteil Tenside, z. B. C₈- bis C₁₂-Alkylphenoxyethoxylate, C₁₂- bis C₂₀-Alkanoxyethoxylate, sowie Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids. Die Polyalkylenoxide sind bei Raumtemperatur bis zu Temperaturen von 70°C feste Stoffe und gut in Wasser löslich bzw. dispergierbar. Es handelt sich hierbei um lineare oder verzweigte Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Propylenoxid und/oder Isobutylenoxid, die eine Blockstruktur besitzen oder die auch statistisch aufgebaut sein können. Die Endgruppen der Polyalkylenoxide können gegebenenfalls verschlossen sein. Hierunter soll verstanden werden, daß die freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide veretherst und/oder verestert und/oder aminiert und/oder mit Isocyanaten umgesetzt sein können.

Als Bestandteil pulverförmiger Waschmittel eignen sich auch anionische Tenside, wie C₈- bis C₁₂-Alkylbenzolsulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkansulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfosuccinate und sulfatierte ethoxylierte C₁₂- bis C₁₆-Alkanole.

Die pulverförmigen Waschmittel können außerdem Polycarbonsäuren bzw. deren Salze enthalten, beispielsweise Weinsäure oder Zitronensäure.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil in Waschmittelformulierungen sind Inkrustierungsinhibitoren. Bei diesen Stoffen handelt es sich beispielsweise um Homopolymerisate der Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure bzw. um Copolymerisate, z. B. Copolymerisate aus Maleinsäure und Acrylsäure. Copolymerisate aus Maleinsäure und Methacrylsäure bzw. um Copolymerisate von a) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit b) Acrylsäure-estern, Methacrylsäure-estern, Vinylestern, Allylestern, Itaconsäure-estern, Itaconsäure, Methylenmalonsäure, Methylenmalonsäureester, Crotonsäure und Crotonsäureester. Außerdem kommen Copolymeren aus Olefinen und C₁- bis C₄-Alkyl-vinylethern in Betracht. Das Molekulargewicht der Homo- und Copolymerisate beträgt 1000 bis 100 000. Die Inkrustationsinhibitoren werden in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% in Waschmitteln verwendet, wobei sie in nicht neutralisierter Form, als Alkali- oder Ammoniumsalz sowie in partiell neutralisierter Form, z. B. Neutralisation von 40 bis 60 Gew.-% der Carboxylgruppen, eingesetzt werden.

Weitere Mischungsbestandteile von Waschmitteln können auch Korrosionsinhibitoren, monomere, oligomere und polymere Phosphate, Ethersulfonate auf der Basis von ungesättigten Fettalkoholen, z. B. Oleylalkoholethoxybutylether und deren Alkalosalze sein, die beispielsweise mit Hilfe der Formel



in der n = 5-40, R = Oleyl ist, charakterisiert werden können. Pulverförmige Waschmittel können auch Zeolith in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% enthalten. Die meisten Waschmittelformulierungen enthalten außerdem Bleichmittel in einer Menge von 3 bis 25 Gew.-%, z. B. Natriumperborat. Außerdem können die Waschmittelformulierungen gegebenenfalls noch Bleichaktivatoren, Weichmacher, Entschäumer, Parfum, optische Aufheller und Enzyme enthalten. Stellmittel, wie Natriumsulfat, sind in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-% in Waschmittel enthalten.

Die oben beschriebenen Ppropfpolymerisate können auch als Zusatz zu Flüssigwaschmitteln verwendet werden. Die Flüssigwaschmittel enthalten als Abmischkomponente flüssige oder auch feste Tenside, die in der Waschmittelformulierung löslich oder zumindest dispergierbar sind. Als Tenside kommen hierfür die Produkte in Betracht, die auch in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt werden sowie flüssige Polyalkylenoxide bzw. polyalkoxylierte Verbindungen. Falls die Ppropfpolymerisate mit den übrigen Bestandteilen des Flüssigwaschmittels nicht direkt mischbar sind, kann man mit Hilfe geringer Menge an Lösungsvermittlern, z. B. Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels, z. B. Isopropanol, Methanol, Ethanol, Glykol, Diethyleneglykol oder Triethylenglykol, eine homogene Mischung herstellen.

Die Ppropfpolymerisate eignen sich außerdem als Zusatz beim Nachbehandeln von synthetische Fasern enthaltendem Textilgut. Sie werden zu diesem Zweck dem letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus zugesetzt, wobei der Zusatz entweder zusammen mit einem an dieser Stelle üblicherweise angewendeten Wäsche-weißpüler erfolgen kann oder — falls ein Weißpüler nicht erwünscht ist — allein anstelle des Weißpülers. Die Einsatzmengen betragen 0,01 bis 0,3 g/l Waschflotte. Die Verwendung der Ppropfpolymerisate im letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus hat den Vorteil, daß die Wäsche beim nächsten Waschzyklus weit weniger

von abgelösten Schmutzteilchen, die in der Waschflotte vorhanden sind, angeschmutzt wird als ohne den Zusatz des Vergrauungsinhibitors bei der vorausgegangenen Wäsche.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die K-Werte der Ppropfcopolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58–64 und 71–74 (1952) in Dimethylformamid bei einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.-% gemessen; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$. Die Molekulargewichte der eingesetzten Polyvinylpyrrolidone a) wurden viskosimetrisch bestimmt (siehe Acta Pharmaceutica Technologica 30(4), 1984).

Folgende Produkte wurden verwendet:

Ppropfopolymerisate 1 bis 12

10

Die Ppropfopolymerisate 1 bis 12 wurden hergestellt, indem man auf das jeweils in der folgenden Tabelle 1 angegebene Polyvinylpyrrolidon Vinylacetat bzw. Methylacrylat bei 105°C unter Verwendung von 1,5 Gew.-%, bezogen auf Polyvinylpyrrolidon, an tert-Butylperpivalat aufpolymerisierte. Die K-Werte der erhaltenen Ppropfopolymerisate sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

15

Tabelle 1

Ppropfopolymer	Gewichtsverhältnis PVP/VAc/MA ¹⁾	M_v des eingesetzten PVP ²⁾	K-Wert		
1	1 : 1,0	—	40 000–54 000	25	32,0
2	1 : 2,0	—	40 000–54 000		32,5
3	1 : 3,0	—	40 000–54 000		34,0
4	1 : 0,5	—	7 000–11 000		18,1
5	1 : 2,0	—	7 000–11 500		19,3
6	1 : 1,0	—	4 000–5 000		12,5
7	1 : 2,0	—	4 000–5 000		13,5
8	1 : 3,0	—	4 000–5 000		14,8
9	1 : 2,0	—	900 000–1 300 000		120,2
10	1 : 2,0	—	Polymer 4 zu 15 Mol-% hydrolysiert		
11	1 :—	2,0	7 000–11 500		21,5
12	1 : 2,0	—	Polymer 2, vollständig hydrolysiert (Vergleich)		35

1) PVP = Poly-N-Vinylpyrrolidon

VAc = Vinylacetat

MA = Methylacrylat

M_v = Viskositätsmittel des Molekulargewichts

40

Die vergrauungsinhibierende Wirkung der oben angegebenen Ppropfopolymerisate wurde folgendermaßen geprüft: Polyesterprüfgewebe und Polyester/Baumwoll-Mischgewebe wurden zusammen mit einem Standard-Schmutzgewebe einer Reihe von 3 Wäschern unterzogen. Das Schmutzgewebe wird nach jeder Wäsche erneuert, wobei das Testgewebe nach jeder Wäsche stärker anschmutzt. Der Weißgrad des Testgewebes nach der 3. Wäsche dient zur Beurteilung des Anschmutzgrades. Die Werte werden durch mehrfache Wiederholung und Mittelwertbildung gesichert. Die photometrische Messung der Remission in % wurde im vorliegenden Fall am Elrepho 2000 (Datacolor) bei der Wellenlänge 460 nm gemessen (Barium-Primärweißstandard nach DIN 5033).

45

Prüfbedingungen:

50

Prüfgerät:	Lauder-O-meter
Wasserhärte:	3,5 mmol Ca/l, Ca: Mg = 3 : 2
Flottmenge:	250 ml
Flottverhältnis:	1 : 10
Versuchstemperatur:	35 bis 60°C
Versuchsdauer:	30 Minuten (mit Aufheizzeit)
Waschmittelkonzentration:	8 g/l

55

In den Beispielen wurde der Vergrauungsinhibitor jeweils in einer Menge von 0,5%, bezogen auf das Testwaschmittel zugesetzt. Die Prüfgefäß enthießen jeweils 15 g Testgewebe (5 g Polyester, 5 g Polyester-Baumwollmisch- und 5 g Baumwollgewebe) und 10 g Schmutzgewebe. Als Schmutzgewebe diente Baumwollschmutzgewebe der Wäschereiforschungsanstalt Krefeld, und zwar WFK 10D.

60

Das verwendete Testwaschmittel hatte folgende Zusammensetzung:

65

C_{12} -Alkylbenzolsulfonat	6,25%
Talgfettalkohol umgesetzt mit 11 Ethylenoxid	4,7%
Seife	2,8%

Na-triphosphat (90% Erhaltungsgrad)	20%
Na-perborat (Tetrahydrat)	20%
Na ₂ SO ₄	24%
Natriumdisilikat	6%
Mg Silikat	1,25%
Mg Silikat	0,6%
Carboxymethylcellulose (CMC), Na-Salz	0,2%
Tetranatriumsalz der Ethylen diamintetraessigsäure	
Rest	Wasser auf 100%

10 Es handelt sich also um ein phosphatreduziertes Waschmittel, wie es nach Inkrafttreten der 2. Stufe der Phosphathöchstmengenverordnung zum deutschen Waschmittelgesetz seit Januar 1984 im Handel anzutreffen ist.

15 Tabelle 2 zeigt die Erhöhung der Remission von Polyester- und Polyester/Baumwollmischgewebe nach Zusatz von 0,5% der erfundungsgemäß zu verwendenden Produkte, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Testwaschmittels. In Tabelle 2 sind außerdem die Ergebnisse von Vergleichsbeispielen angegeben.

Tabelle 2

Beispiele	Zusatz 0,5%, bezogen auf Testwaschmittel	% Remission	
		PES	PES/BW
25	1 Ppropfpolymer 1	57,6	63,1
	2 Ppropfpolymer 2	63,5	64,4
	3 Ppropfpolymer 3	59,7	62,6
	4 Ppropfpolymer 4	64,1	65,3
	5 Ppropfpolymer 5	66,5	67,8
	6 Ppropfpolymer 6	58,8	62,9
	7 Ppropfpolymer 7	59,9	64,2
	8 Ppropfpolymer 8	58,8	63,0
	9 Ppropfpolymer 9	67,1	68,3
	10 Ppropfpolymer 10	65,1	65,8
	11 Ppropfpolymer 11	65,3	66,1
35	Vergleichs- beispiele	% Remission	
		PES	PES/BW
	1	44,8	61,2
	2 VAc/VP/DEAEA ²⁾	55,3	61,1
	Copolym. gemäß Beispiel 8 der US-PS 44 44 561		
	3 PVP ($M_v = 4000-5000$)	46,0	61,9
	4 PVP ($M_v = 7000-11 500$)	45,3	62,3
	5 PVP ($M_v = 40 000-54 000$)	46,6	61,0
	6 PVP ($M_v = 900 000-1 300 000$)	47,2	62,5
40	7 PVac-Dispersion in Wasser (K-Wert 42,0)	48,5	60,8
	8 Ppropfpolymer 12	45,2	61,0

50 2) DEAEA = Dimethylaminoethylacrylat

55 Die Tabelle 2 zeigt, daß die Homopolymeren PVP, PVAc und (das vollständig verseifte Ppropfpolymer 12) praktisch keine Wirksamkeit als Vergrauungsinhibitor besitzen.

55 Die gepropften Polymeren zeigen ausnahmslos eine bessere Wirksamkeit als das Copolymer der US-PS 44 44 561.